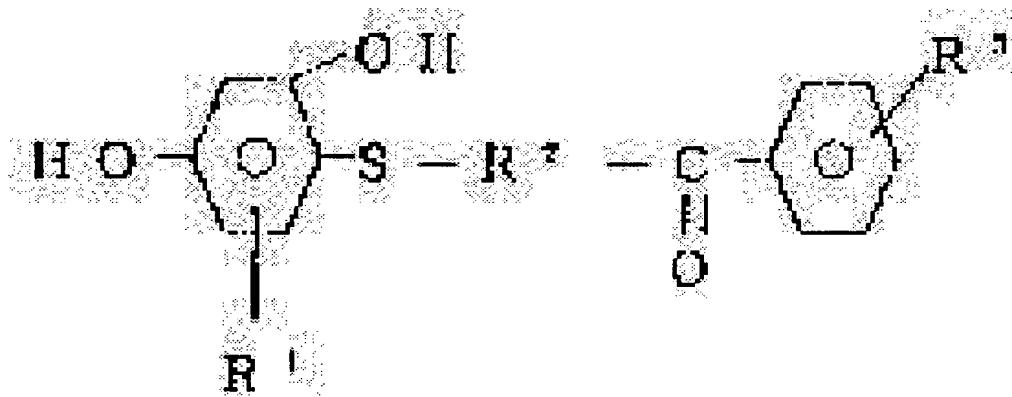


Abstract:

PURPOSE: To make thermal response excellent and to enhance color forming sensitivity by containing a specific compound as an electron acceptive compound.

CONSTITUTION: A thermal recording layer based on an electron donating usually colorless or light-colored dye precursor and an electron acceptive compound represented by formula (wherein R1 is a hydrogen atom, a 1-5C lower alkyl group or an alkoxy group, R2 is an alkylene chain and R3 is a hydrogen atom, a 1-5C lower alkyl group, a halogen atom, an alkoxy group or an aryl group) is provided on a support and heated by a thermal head, a thermal pen or laser beam to instantaneously react the dye precursor with the electron acceptive compound to obtain a recording image.



This Page Blank (use back)

⑤Int.Cl.⁵

B 41 M 5/30

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)12月24日

6956-2H B 41 M 5/18

108

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑤発明の名称 感熱記録材料

⑯特 願 平2-95628

⑯出 願 平2(1990)4月11日

⑦発明者 池田 光弘 茨城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社筑波研究所
内⑦発明者 堀内 保 茨城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社筑波研究所
内⑦発明者 小池 直正 茨城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社筑波研究所
内

⑦出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明細書

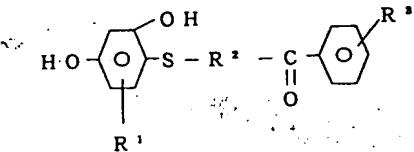
1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物とを含有する感熱記録材料において、該電子受容性化合物として下記一般式で表わされる化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

一般式



(但し、上式中、R¹は水素原子、炭素数1~5の低級アルキル基、またはアルコキシル基を示し、R²はアルキレン鎖を示し、R³は水素原子あるいは炭素数1~5の低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシル基、アリール基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は感熱記録材料に関し、特に熱応答性に優れた感熱記録材料に関するものである。

【従来の技術】

感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号、特公昭45-14039号公報等に開示されている。このような感熱記録材料は比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。特にファクシミリの分野では感熱方式の需要が大幅に伸びてきており、それに伴い送信コストの低減のための高速化や装置

This Page Blank (uspto)

の小型化、低価格化が図られている。その結果、画像印字用の印加エネルギー量も近年の装置では低下の一途を辿っている。そこでこのようなファクシミリの高速化、低エネルギー化に対応しうる熱応答性の高い高感度感熱記録材料の開発が強く求められるようになってきた。高速記録においては熱ヘッドから極めて短時間（通常1ミリ秒以下）のうちに放出される微小な熱エネルギーをできるだけ効率的に発色反応に利用し、高濃度の発色画像を形成させることが必要である。

上記目的達成の為の一手段として、比較的低融点の熱可融性物質を発色促進剤あるいは増感剤として染料前駆体および該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物と共に併用することが提案されている。例えば特開昭57-64593号、特開昭58-87094号公報にはナフトール誘導体を、特開昭57-64592号、特開昭57-185187号、特開昭57-191089号、特開昭58-110289号、特開昭59-15393号公報にはナフトエ酸誘導体を、特開昭5

8-72499号、特開昭58-87088号公報にはフェノール化合物のエーテル及びエステル誘導体を用いることが提案されている。

しかしながら、これらの方法を用いて製造した感熱記録材料は熱応答性、発色感度等の面で未だ不十分なものである。

【発明の目的】

本発明の目的は、熱応答性に優れ、発色感度の高い感熱記録材料を得ることである。

【発明の構成】

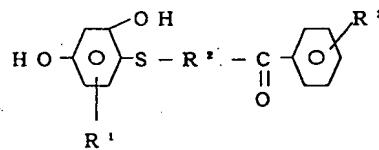
通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物（顔色剤）とを含有する感熱記録材料において、該電子受容性化合物として下記一般式で表される化合物を含有させることにより、熱応答性に優れ、発色濃度の高い感熱記録材料を得ることができた。

（以下余白）

— 3 —

— 4 —

一般式

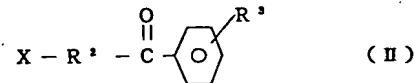
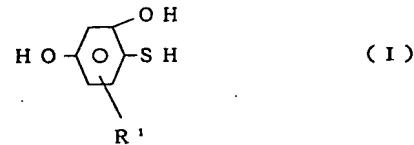


（但し、上式中、R¹は水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、またはアルコキシル基を示し、R²はアルキレン鎖を示し、R³は水素原子あるいは炭素数1～5の低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシル基、アリール基を示す。）

また、感熱記録材料に用いるには融点が60℃～150℃の範囲にあるものが実用上好ましい。

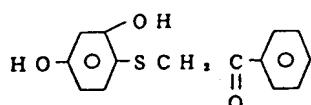
なお、本発明の化合物は公知の方法により容易に合成できる。例として下記に公知の合成法を挙げるが本発明はこれに限定されるものではない。

例えば、下記に示す2,4-ジヒドロキシチオフェノール誘導体（I）とハロゲン化化合物（II）とをアルカリの存在下で反応させることにより容易に得ることができる。



（本発明化合物の化合物を得るために、上記式中（I）式においてはR¹に水素、炭素数1～5の低級アルキル基、アルコキシル基等を有する化合物を用い、（II）式においてはR²にアルキレン基を、R³に水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシル基、アリール基等を、Xには塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子を有する化合物を用いる。）

化合物 1



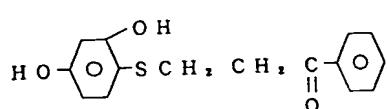
— 5 —

—846—

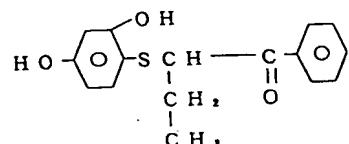
— 6 —

This Page Blank (uspto)

化合物 2



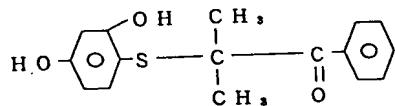
化合物 6



化合物 3



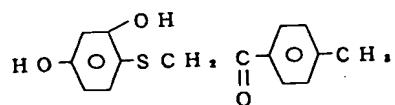
化合物 7



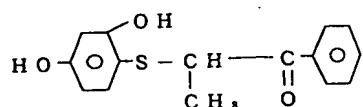
化合物 4



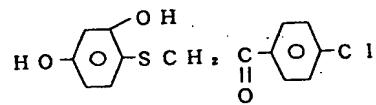
化合物 8



化合物 5



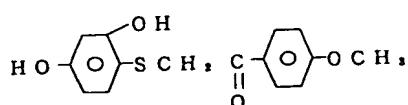
化合物 9



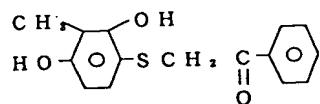
— 7 —

— 8 —

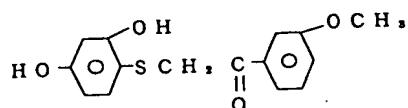
化合物 10



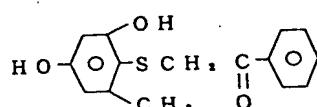
化合物 14



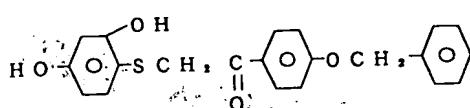
化合物 11



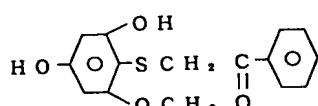
化合物 15



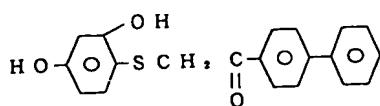
化合物 12



化合物 16



化合物 13



以下に合成例を示すがこれに限定されるものではない。

(合成例)

2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン(化合物1)の合成

— 9 —

This Page Blank (uspto)

300mlの三角フラスコに4-メルカプトトレゾルシン8.0g(56.3mmol)、水酸化カリウム3.15g、メタノールを100ml添加し、これにフェナシルクロライド8.7g(56.3mmol)を滴下した。添加後マグネティックスターにて室温で3時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、ベンゼンで再結晶し、無色の結晶を得た。収率79%。融点は143.3~144.3℃であった。

次に本発明に係る感熱記録材料の具体的製造法について述べる。

本発明に係る感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性化合物とを主成分とする感熱記録層を設け、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と電子受容性化合物とが瞬時反応し記録画像が得られるものである。また感熱記録層には顔料、増感剤、酸化防止剤、スティッキング防止剤などが必要に応じて添加される。

- 11 -

ノフタリド、3,3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等。

(2) ジフェニルメタン系化合物

4,4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等。

(3) キサンテン系化合物

ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、

本発明に示す感熱記録材料に用いられる染料前駆体としては一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものであれば特に制限されない。具体的な例をあげれば

(1) トリアリールメタン系化合物

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミ

- 12 -

3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェニチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-3-(N-メチル-N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

(4) チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニト

- 13 -

- 14 -

This Page Blank (uspto)

ロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

(5) スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフート(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等、

を挙げることができ、これらは単独もしくは2つ以上混合して使うことができる。

なお、本発明の化合物は顔色剤として単独に使用することができることはもちろん、用途及び所要特性に応じて、従来一般に感熱紙に用いられる酸性物質を併用して用いることができる。例えばフェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、N, N'-ジアリールチオ尿素誘導体、有機化合物の亜鉛塩などの多価金属塩を用いることができる。

また、特に好ましいものはフェノール誘導体で、具体的には、p-フェニルフェノール、p-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシ-4'-

メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンゼンスルホニルオキシジフェニルスルホン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンタン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ジ-(2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、1, 3-ジ-(2-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、1, 4-ジ-(2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,

- 15 -

4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、4, 4'-チオビス(2-ト-ブチル-5-メチルフェノール)、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシフル酸ジメチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド等がある。

感熱記録材料に用いられるバインダーとしては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性

- 16 -

ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性接着剤、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のラテックスなどがあげられる。

また、感度を更に向上させるための添加剤として、N-ヒドロキシメチルズテアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなどのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)

- 17 -

- 18 -

This Page Blank (uspto)

エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル、シュウ酸ジ(p-フルオロベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等を併用して添加することができる。

顔料としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等が挙げられる。

その他にヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリゾール系などの紫外線吸収剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などが必要に応じて添加される。

- 19 -

(1) 感熱塗液の作成

染料前駆体である3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液120部と共にボールミルで24時間粉碎し、染料分散液を得た。次いで2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン(化合物1)50部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液200部と共にボールミルで24時間粉碎し、顔色剤分散液を得た。上記2種の分散液を混合した後、攪拌下に下記のものを添加、よく混合し、感熱塗液を作成した。

炭酸カルシウム5.0%分散液	60部
ステアリン酸亜鉛4.0%分散液	2.5部
1.0%ポリビニル	
アルコール水溶液	40部
水	250部

(2) 感熱塗工用紙の作成

下記の配合により成る塗液を坪量40g/m²の原紙に固形分塗抹量として6g/m²になる様に塗抹、乾燥し、感熱塗工用紙を作成した。

- 21 -

本発明に使用される支持体としては紙が主として用いられるが不織布、プラスチックフィルム、合成紙、金属箔等あるいはこれらを組み合わせた複合シートを任意に用いることができる。また、感熱記録層を保護するためにオーバーコート層を設けたり、感熱記録層と支持体との間に単層あるいは複数層の顔料あるいは樹脂からなるアンダーコート層を設けるなど、感熱記録材料製造に於ける種々の公知技術を用いることができる。

なお、本発明の化合物は染料前駆体に対し、5~40重量%添加されるが、とくに20~30重量%が好ましい添加量である。また染料前駆体の支持体上への塗工量は通常、0.1~1g/m²である事が望ましい。

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。以下に実施例を示すが部及び%はいずれも重量基準である。

実施例1

感熱記録材料の作成

- 20 -

焼成カオリン	100部
スチレンブタジエン系	
ラテックス5.0%水分散液	24部
1.0%ポリビニル	
アルコール水溶液	40部
水	68部

(3) 感熱記録材料の作成

(1) で調製した感熱塗液を(2)で作成した感熱塗工用紙面上に、固形分塗抹量3g/m²となる様に塗抹し、乾燥して感熱記録材料を作成した。

実施例2

実施例1における2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを4-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)ブチロフェノン(化合物3)に変更する以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を作成した。

実施例3

実施例1における2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)-4'-メチルアセ

- 22 -

This Page Blank (uspto)

トフェノン(化合物8)に変更する以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を作成した。

比較例1

実施例1における2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに変更する以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を作成した。

(評価)

実施例、比較例により得られた感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が400~500秒になるようにカレンダー処理した後、大倉電気製ファクシミリ試験機TH-PMDを用いて印字テストを行った。ドット密度8ドット/mm、ヘッド抵抗200Ωのサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧12V、パルス幅0.5および0.7ミリ秒で通電して印字し、発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計で測定した(表1)。

表 1

	発色濃度	
	0.5 msec	0.7 msec
実施例1	0.47	0.91
" 2	0.67	1.25
" 3	0.51	1.16
比較例1	0.39	0.77

【発明の効果】

実施例から明らかなように、本発明の化合物を含有させることにより熱応答性に優れ、発色濃度の高い感熱記録材料を得ることができた。

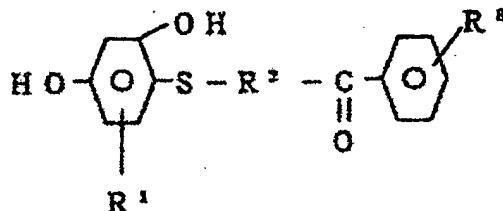
This Page Blank (uspto)

SPECIFICATION

1. Title of the Invention:
Thermosensitive recording material

2. Scope of Claim for a Patent

1. A thermosensitive recording material comprising a colorless or pale-colored dye precursor and an electron accepting compound for developing the said dye precursor by a heat reaction with the dye precursor, wherein the said electron accepting compound contains a compound represented by the following general formula:



wherein R¹ represents a hydrogen atom, a lower alkyl group with a carbon number of 1 to 5, or an alkoxy group; R² represents alkylene chain; and R³ represents a hydrogen atom, a lower alkyl group with a carbon number of 1 to 5, a halogen atom, an alkoxy group, or an aryl group.

3. Detailed Description of the Invention
[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a thermosensitive recording material, in particular to a thermosensitive recording material excellent in heat response.

[Prior Art]

A thermosensitive recording layer mainly comprising a colorless or pale-colored dye precursor as an electron donor and a color developer as an electron acceptor is provided on the thermosensitive recording material. An image is recorded by an instantaneous reaction of the dye precursor and color developer by heating with a thermal head, thermal pen or laser light. Such thermosensitive recording materials are disclosed in JP-A-43-4160, JP-A-45-14039 and the like. These thermosensitive recording materials have advantageous that images are recorded using a relatively simple device, maintenance of the device is easy, and no noises are generated, and are used in many fields such as recorders, facsimile machines, printers, terminal devices of computers, labels and automatic train ticket vendors. Since demands for the thermal recording

method are rapidly growing particularly in the field of facsimile, high speed transmission for reducing the transmission cost, and compacting and low cost of the device have been attempted. As a result, the amount of applied energy for printing the images has been decreased in recently developed devices. Accordingly, developments of a high sensitivity thermosensitive recording material being able to rapidly respond to heat have been urgently required for complying with high speed and low energy of the facsimile device. It is necessary for high speed recording to utilize minute heat energy emitted from the thermal head within a quite short period of time (usually 1 millisecond or less) for the coloring reaction as efficiently as possible in order to form a high density color image.

As means proposed for attaining the object above, a heat-melt substance having a relatively low melting point as a color promoter or sensitizer is used together with a dye precursor and an electron accepting compound for coloring the dye precursor. For example, JP-A-57-64593 and JP-A-58-87094 have proposed use of naphthol derivatives, JP-A-57-64592, JP-A-57-185187, JP-A-57-191089, JP-A-58-110289 and JP-A-59-15393 have proposed use of naphtonic acid derivatives, and JP-A-58-72499 and JP-A-58-87088 have proposed use of ethers and esters of phenolic compounds.

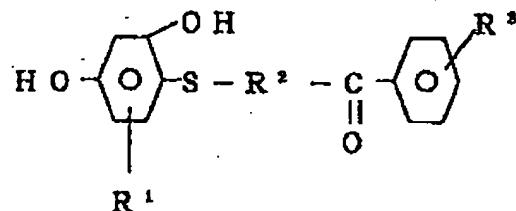
However, the thermosensitive recording materials manufactured by these methods are insufficient yet with respect to heat response, color sensitivity and the like.

[Object of the Invention]

The object of the present invention is to provide a thermosensitive recording material excellent in heat response and having high color sensitivity.

[Constitution of the Invention]

A thermosensitive recording material excellent in heat response and having high color sensitivity can be obtained by providing a thermosensitive recording material comprising a colorless or pale-colored dye precursor and an electron accepting compound (color developer) for developing the dye precursor by a heat reaction with the dye precursor, wherein the electron accepting compound contains a compound represented by the following general formula:

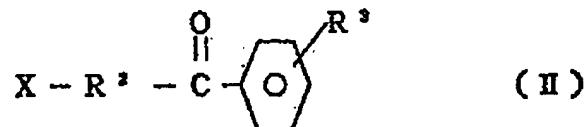
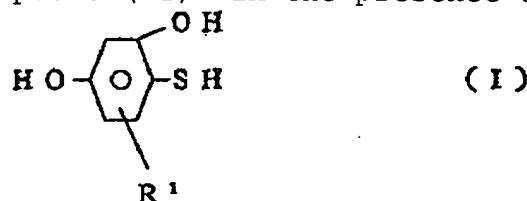


wherein R¹ represents a hydrogen atom, a lower alkyl group with a carbon number of 1 to 5, or an alkoxy group; R² represents alkylene chain and R³ represents a hydrogen atom, a lower alkyl group with a carbon number of 1 to 5, a halogen atom, an alkoxy group, or an aryl group.

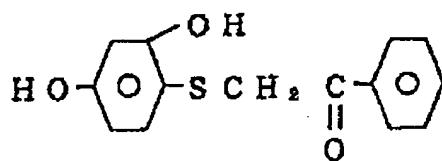
The electron accepting compound for use in the thermosensitive recording material preferably has a melting point in the range of 60°C to 150°C from the practical point of view.

The compound according to the present invention can be readily synthesized by a method known in the art. While examples of the synthetic methods known in the art are described below, the present invention is by no means restricted thereto.

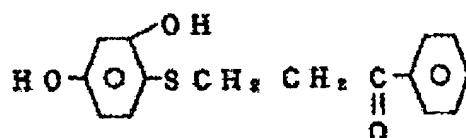
For example, the compound according to the present invention can be readily obtained by allowing a 2,4-dihydroxy thiophenol derivative (I) to react with a halogenated compound (II) in the presence of an alkali:



(For obtaining the compound according to the present invention, compounds having hydrogen, a lower alkyl group with a carbon number of 1 to 5 or an alkoxy group as R^1 are used for the compound represented by the formula (I), and compounds having an alkylene group as R^2 , a hydrogen atom a lower alkyl group with a carbon number of 1 to 5, a halogen atom, an alkoxy group or an aryl group as R^3 , and a halogen atom such as chlorine, bromine or iodine as X are used for the compound represented by the formula (II).)



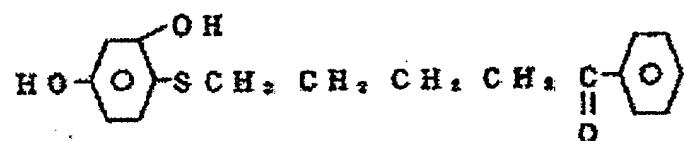
Compound 2



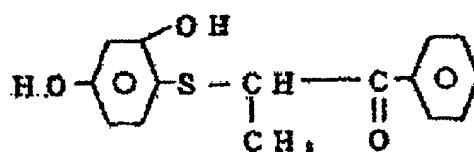
Compound 3



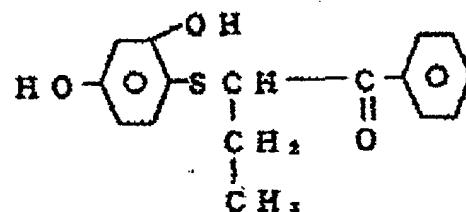
Compound 4



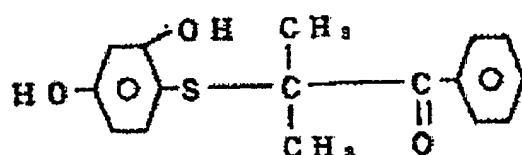
Compound 5



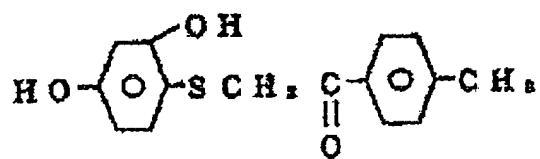
Compound 6



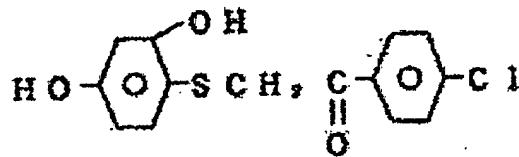
Compound 7



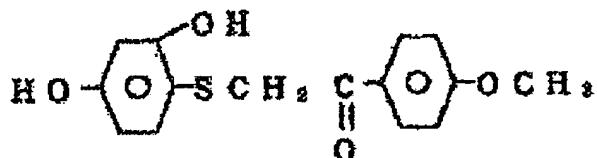
Compound 8



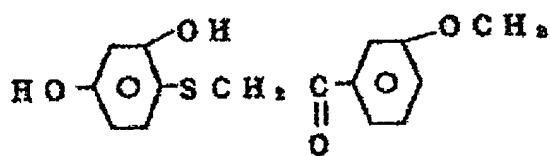
Compound 9



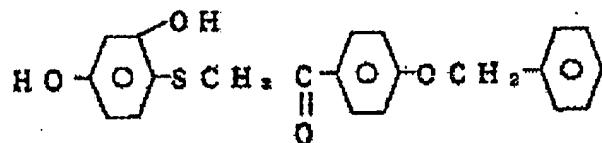
Compound 10



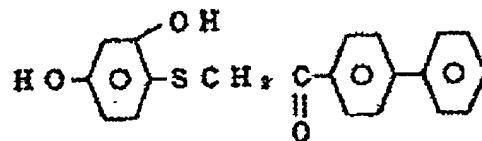
Compound 11



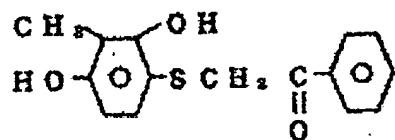
Compound 12



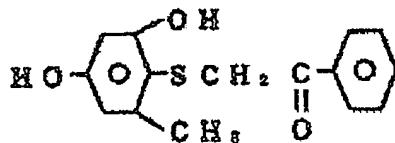
Compound 13



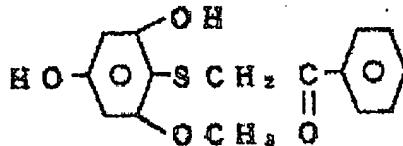
Compound 14



Compound 15



Compound 16



While examples of synthesis are shown below, the present invention is not restricted thereto.

(Examples of Synthesis)

Synthesis of 2-(2,4-dihydroxyphenylthio)acetophenone (Compound 1)

Added in a 300 ml conical flask were 8.0g (56.3 mmol) of 4-mercaptoporesorcin, 3.15g of potassium hydroxide and 100 ml of methanol, and 8.7g (56.3 mmol) of phenacylchloride. was added dropwise to the mixture. The reaction mixture was stirred for 3 hours at room temperature with a magnetic stirrer. After completing the reaction, the reaction product was extracted with ethyl acetate, the solvent was evaporated off in vacuum, and the product was recrystallized from benzene to obtain colorless crystals (yield 79%). The compound had a melting point in the range of 143.3 to 144.3°C.

An example of the method for manufacturing the thermosensitive recording material according to the present invention will be described below.

A thermosensitive recording layer mainly comprising a colorless or pale-colored dye precursor as an electron donor and an electron accepting compound are usually provided on a support in the thermosensitive recording material according to the present invention. A recording image is obtained by an instantaneous reaction of the dye precursor and electron accepting compound by heating with a thermal head, a thermal pen or a laser light. A pigment, sensitizer, anti-oxidant and sticking preventing agent are added to the thermosensitive recording layer, if necessary.

The dye precursor to be used for the thermosensitive recording material according to the present invention is not particularly restricted, provided that it is generally used for the pressure sensitive recording paper or thermal recording paper. Examples of the dye precursor include:

(1) Triarylmethane based compounds:

3,3-bis (p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalide (crystal violet lactone), 3,3-bis

(p-dimethylaminophenyl)phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(1,2-dimethylindole-3-il)phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(2-methylindole-3-il)phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(2-phenylindole-3-il)phthalide, 3,3-bis(1,2-dimethylindole-3-il)-5-dimethylamino phthalide, 3,3-bis(1,2-dimethylindole-3-il)-6-dimethylaminophthalide, 3,3-bis(9-ethylcarbazole-3-il)-5-dimethylaminophthalide, 3,3-bis(2-phenylindole-3-il)-5-dimethylaminophthalide, and 3-p-dimethylaminophenyl-3-(1-methylpyrrole-2-il)-6-dimethylaminophthalide;

(2) Diphenylmethane based compound:

4,4'-bis(dimethylaminophenol)benzhydryl benzyl ether, N-chlorophenyl leuco auramine, and N-2,4,5-trichlorophenyl leuco auramine;

(3) Xanthene based compound:

rhodamine B anilinolactam, rhodamine B-p-chloro-anilinolactam, 3-diethylamino-7-dibenzylamino fluorane, 3-diethylamino-7-octylamino fluorane, 3-diethylamino-7-phenyl fluorane, 3-diethylamino-7-chlorofluorane, 3-diethylamino-6-chloro-7-methyl fluorane, 3-diethylamino-7-(3,4-dichloroanilino) fluorane, 3-diethylamino-7-(2-chloroanilino) fluorane, 3-diethylamino-6-methyl-7-anilinofluorane, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluorane, 3-piperidino-6-methyl-7-anilinofluorane, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-phenethylfluorane, 3-diethylamino-7-(4-nitroanilino) fluorane, 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluorane, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-anilinofluorane, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilinofluorane, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilinofluorane, and 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluorane;

(4) Thiazine based compound:

benzoyl leuco methyleneblue and p-nitrobenzoyl leuco methyleneblue; and

(5) Spiro based compounds:

3-methylspiro dinaphthopyran, 3-ethylspiro dinaphthopyran, 3,3'-dichlorospiro dinaphthopyran, 3-benzylspiro dinaphthopyran, 3-methylnaphtho-(3-methoxybenzo)spiropyran, and 3-propylspiro benzopyran.

These compounds may be used alone or a combination of at least two of them.

The compound according to the present invention may be naturally used alone as a color developer, or may be used together with acidic substances that have been generally used for a sheet of thermal recording paper depending on the application fields and required characteristics. Examples of the compounds to be used together with the compound according to the present

invention may include phenol derivatives, aromatic carboxylic acid derivatives, N,N'-diaryl thiourea derivatives and multivalent metal salts such as zinc salts of organic compounds.

Particularly preferable compounds are phenol derivatives such as p-phenylphenol, p-hydroxy acetophenone, 4-hydroxy-4'-methyldiphenyl sulfone, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenyl sulfone, 4-hydroxy-4'-benzenesulfonyl oxydiphenyl sulfone, 1,1-bis(p-hydroxyphenyl)propane, 1,1-bis(p-hydroxyphenyl) pentane, 1,1-bis(p-hydroxyphenyl)hexane, 1,1-bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexane, 2,2-bis(p-hydroxyphenyl) propane, 2,2-bis(p-hydroxyphenyl)hexane, 1,1-bis(p-hydroxyphenyl)-2-ethylhexane, 2,2-bis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, 1,1-bis(p-hydroxyphenyl)-1-phenylethane, 1,3-di-[2-(p-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzene, 1,3-di-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-propyl]benzene, 1,4-di[2-(p-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzene, 4,4'-dihydroxydiphenyl ether, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone, 3,3'-diallyl-4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone, 3,3'-dichloro-4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)methyl acetate, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butyl acetate, 4,4'-thiobis(2-t-butyl-5-methylphenol), 2,2'-bis(4-hydroxyphenylthio)diethyl ether, 1,7-di(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptane, benzyl p-hydroxybenzoate, chlorobenzyl p-hydroxy-benzoate, dimethyl 4-hydroxyphthalate, benzyl gallate, stearyl gallate, salicylanilide and 5-chlorosalicyl anilide.

Examples of binders to be used for the thermosensitive recording material include water soluble adhesives such as starchs, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, carboxymethyl cellulose, gelatin, casein, polyvinyl alcohol, modified polyvinyl alcohol, sodium polyacrylate, acrylamide/acrylic ester copolymer, acrylamide/acrylic ester/methacrylic acid ternary copolymer, alkali metal salts of styrene/maleic anhydride copolymer, and alkali metal salts of ethylene/maleic anhydride copolymer; and latex of polyvinyl acetate, polyurethane, polyacrylic ester, styrene/butadiene copolymer, acrylonitrile/butadiene copolymer, methyl acrylate/butadiene copolymer, and ethylene/vinyl acetate copolymer.

Examples of additives for further improving sensitivity that can be used together include waxes such as N-hydroxymethyl stearylamide, stearylamide and palmitylamine; naphthol derivatives such as 2-benzyloxy naphthalene; biphenyl derivatives such as p-benzylbiphenyl

and 4-allyloxybiphenyl; polyether compounds such as 1,2-bis(3-methylphenoxy)ethane, 2,2'-bis(4-methoxyphenoxy)diethyl ether and bis(4-methoxyphenyl)ether; and derivatives of carbonate or oxalate diesters such as diphenyl carbonate, dibenzyl oxalate, bis(p-methylbenzyl)oxalate and di(p-fluorobenzyl)oxalate.

Examples of pigments include diatom earth, talc, kaoline, burned kaoline, calcium carbonate, magnesium carbonate, titanium oxide, zinc oxide, silicon oxide, aluminum hydroxide and urea-formalin resin.

Higher fatty acid metal salts such as zinc stearate and calcium stearate; waxes such as paraffin, paraffin oxide, polyethylene, polyethylene oxide, stearyl amide and cete wax; and dispersing agents such as sodium dioctylsulfosuccinate; UV absorbers such as benzophenone and benzotriazole compounds; and surfactants and fluorescent pigments are added, if necessary, for preventing ware of the head and sticking.

While a sheet of paper is mainly used as the support to be used in the present invention, nonwoven fabrics, plastic films, synthetic paper sheets and metal foils, or a composite sheet as a combination thereof may be used. Various methods known in the art that can be also used in the present invention include forming an overcoat layer for protection of the thermosensitive recording layer, and forming an undercoat layer comprising pigment or resin of a monolayer or plural layers between the thermosensitive recording layer and support.

While the compound according to the present invention is added in a proportion of 5 to 400% by weight relative to the dye precursor, a proportion of addition of 20 to 300 by weight is particularly preferable. The amount of coating of the dye precursor on the support is preferably in the range of 0.1 to 1 g/m².

[Examples]

The present invention will be described in more detail with reference to examples. "Parts" and "%" as used in the examples denote "parts by weight" and "% by weight", respectively.

Example 1

(Preparation of thermosensitive recording material)

(1) Preparation of coating solution of thermosensitive recording material

Pulverized in a ball mill for 24 hours were 30 parts by weight of 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluorane in 120 parts of 2.5% aqueous solution of polyvinyl alcohol to obtain a dispersion solution of a dye. Then, 50 parts of 2-(2,4-dihydroxyphenylthio)acetophenone (compound 1) was

pulverized in 200 parts of 2.5% aqueous solution of polyvinyl alcohol in a ball mill for 24 hours to obtain a dispersion solution of the color developer. Both dispersion solutions were mixed with thorough stirring, and the following materials were added therein and thoroughly stirred to prepare a coating solution of a thermosensitive recording material.

50% dispersion of calcium carbonate	60 parts
40% dispersion of zinc stearate	25 parts
10% aqueous solution of polyvinyl alcohol	40 parts
water	250 parts

(2) Preparation of paper sheet for coating the thermosensitive recording material

A coating solution comprising following components was coated on a sheet of paper with an area density of 40 g/m² so that the amount of the coated solid fraction becomes 6 g/m² to prepare a paper sheet for coating the thermosensitive recording material.

burned kaoline	100 parts
50% aqueous dispersion of styrene/butadiene based latex	24 parts
10% aqueous solution of polyvinyl alcohol	40 parts
water	68 parts

(3) Manufacture of thermosensitive recording material

The coating solution of the thermosensitive recording material prepared in (1) was coated on the paper sheet for coating the thermosensitive recording material so that the amount of the coated solid fraction becomes 3 g/m², followed by drying to prepare a thermosensitive recording material.

Example 2

A thermosensitive recording material was prepared by the same method as in Example 1, except that 2-(2,4-dihydroxyphenylthio)acetophenone in Example 1 was changed to 4-2-(2,4-dihydroxyphenylthio)butylophenone (compound 3).

Example 3

A thermosensitive recording material was prepared by the same method as in Example 1, except that 2-(2,4-dihydroxyphenylthio)acetophenone in Example 1 was changed to 2-(2,4-dihydroxyphenylthio)-4'-methylacetophenone (compound 8).

Comparative Example 1

A thermosensitive recording material was prepared by the same method as in Example 1, except that 2-(2,4-dihydroxyphenylthio)acetophenone in Example 1 was changed to 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane.

(Evaluation)

The thermosensitive recording materials obtained in the examples and comparative example were calendered so that 400 to 500 seconds of Beck smoothness is obtained on the surface on which the thermosensitive recording material has been coated, and images were printed on the thermal recording surface using a facsimile test apparatus made by Ohkura Electric Co. A thermal head with a dot density of 8 dots/mm and head resistance of 200 Ω was used for printing at a head voltage of 12V, pulse width of 0.5 and 0.7 milliseconds, and color density was measured with a Macbeth RD-918 reflection densitometer (Table 1)

TABLE 1

	Color density	
	0.5 msec	0.7 msec
Example 1	0.47	0.91
Example 2	0.67	1.25
Example 3	0.51	1.16
Comparative example 1	0.39	0.77

[Effect of the Invention]

The examples show that a thermosensitive recording material with an excellent heat response and high color sensitivity can be obtained by allowing the compound to be incorporated in the thermosensitive recording layer.

This Page Blank (uspto)